

TITLE PAGE

46. Katalytisches Kracken v. paraffinbasischem Gasöl
(Ost Texas) über Superfiltrol u. Mg-Silikat in
3-ltr. Ofen.
Catalytic cracking of gas oil with a paraffin
base (E. Texas) with "Superfiltrol" and Mg
silicate in 3 ltr. retorts.

Frame Nos. 248 - 256

f. Müller

Katalytisches Cracken von paraffinbasischem Gasöl (Ost Texas)
über Superfiltröl und Mg-Silikat in 3-Ltr.-Öfen.

- 1.) Vergleich Mg-Silikat, gute Charge, gegen Superfiltröl.
- 2.) Erfahrungen mit Mg-Silikat, schlechtere Chargen.
- 3.) Vergleich mit Daten der Standard.

1) Vergleich von Mg-Silikat, gute Charge - Kr 690 - gegen Superfiltröl.

Es waren zwei Typen von Mg-Silikaten in grösserer Menge hergestellt worden. Der erste Typ - Kr 688 - zeichnete sich durch etwas einfachere Herstellungsweise aus¹⁾, während der zweite Typ - Kr 690 - zunächst nur durch bessere Gleichmässigkeit in der Herstellung auffiel, ohne dass die Spitzenleistungen verschieden waren. Bei der Herstellung grösserer Mengen gab Kr 688 soviel minderwertige Chargen, dass im ganzen Kr 690 beträchtlich überlegen war. Infolgedessen standen für den 3-Ltr.-Ofen gute Chargen nur vom Typ Kr 690 zur Verfügung.

Tabelle 1, Spalte 1 und 2, gibt einen Vergleich von Superfiltröl gegen Mg-Silikat Kr 690. Wie sich aus folgendem Auszug ergibt ist die Spaltleistung mit Mg-Silikat trotz 15° tieferer Temperatur um 50 % höher.

	Mg-Silikat	Superfiltröl	Verhältnis	
Temperatur °C	445	460	-	Leistung 1,2:1) 1,24:1) 1,5:1
Durchsatz (Vol.)	1,2	1		
% Benzin	31,8	25,7		

1) bei Kr 688 geschieht die Kontaktfällung ohne Erwärmen, bei Kr 690 folgt unmittelbar auf die Fällung ein zweistündiges Sieden der Mischung.

Auch die Produktverteilung ist bei Mg-Silikat besser, da die Benzinausbeute bezogen auf das "verbrauchte"¹⁾ Öl höher ist. Dies liegt wesentlich an der geringeren Flüssiggasbildung, während die Permanentgasbildung etwas höher ist. Die Kokbildung, die infolge der Manipulationsverluste nur unsicher zu bestimmen ist, erscheint im vorliegenden Fall bei Mg-Silikat geringer, nach der Mehrzahl der Versuche dürfte wahrscheinlich Superfiltrol die geringere Kokbildung aufweisen.

Die erhaltenen Benzine zeigen charakteristische Unterschiede. Das Mg-Silikatbenzin hat ohne Blei eine um 1,5 Punkte niedrigere Oktanzahl, mit Blei dagegen eine um eine höhere Oktanzahl. Dabei hat es weniger % -100°C (42 statt 51), geringere Jodzahl und höheren Anilinpunkt. Daher muss die hohe Oktanzahl auf intensivere Isomerisation bei Mg-Silikat²⁾ zurückgeführt werden, wofür auch die erhöhte Bleiempfindlichkeit spricht.

Auch im Bereich des Mittelöls findet Spaltung statt. Das eingehende Öl hat 23 % über 350°C , während das Crackmittelöl über Mg-Silikat bei 350°C mit 99 % Destillat bereits endet, bzw. über Superfiltrol bei 360° mit 98 % Destillat.

Das Mittelöl über Mg-Silikat ist schwerer und hat tieferen Anilinpunkt, was etwa dem stärkeren Umsatz entspricht.

-
- 1) eingehendes Öl abzüglich zurückgehaltenes Öl. Mittel-
- 2) die starke Isomerisierung mit Mg-Silikat wurde schon früher vermutet (Bericht v.14.6.1938); sie wurde besonders bei Kogasin II beobachtet (z.B. olefinarme Benzine hoher Oktanzahl aus Kogasin nach Bericht v.22.11.1939).

2) Erfahrungen mit Mg-Silikatkontakt, schlechtere Chargen - Kr 688.

Der einfacher herzustellende Typ der Mg-Silikatkontakte - Nr 688 - erwies sich bei der Herstellung in grösserer Menge als ungleichmässig, sodass die verfügbare 2,5-Ltr-Probe nicht die volle erreichbare Aktivität hatte.

Andererseits war die Regenerationsmethode der 3-Ltr-Öfen anfangs in der Temperaturbeherrschung noch etwas unsicher¹⁾, sodass im Verlauf der Versuche eine deutliche Verschlechterung der Kontaktaktivität wahrzunehmen ist.

Die Kontaktcharge - Kr 688 - v.24.1. war noch verhältnismässig gut, denn sie gab im 4. und 5. Lauf (Tabelle 1, Spalte 3/4) zunächst etwa dieselbe Leistung wie die gute Charge 690.

Nur in der höheren Jodzahl und in der schlechteren Oktanzahl (auch mit Blei) äusserte sich die schlechtere Qualität des Kontaktes. Nach drei weiteren Läufen mit einem ähnlichen Gasöl wurde der Kontakt zur Kontrolle ausgebaut. Er war beträchtlich geschrumpft und hatte etwas Staub gegeben. Die restlichen Fülln waren fest und massen 1,8 Ltr. gegen 2,5 Ltr. Einbau. Sie wurden auf 2,5 Ltr. ergänzt.

Im 10. und 11. Lauf zeigte sich, dass die Aktivität trotz der Ergänzung geringer geworden war, während die Produktverteilung sich verbessert hatte, da jetzt 76 % Benzin -170°C bezogen auf verbrauchtes Öl erhalten wurden. Das Benzin hat höhere Oktanzahl und höhere Jodzahl, beides kann auf das Abschneiden bei 170°C zurückgeführt werden.

1) wegen der Unsicherheit der Regeneration war im 3-Ltr-Öfen zunächst die schlechtere Kontaktcharge eingesetzt worden.

Lauf 13/14 geschah bei tiefer Temperatur (405°C) mit entsprechend verringertem Durchsatz und mit kurzer Dauer. Infolge sehr geringer Vergasung ist die Benzinausbeute sehr hoch, auch ist das Benzin olefinarm. Die Oktanzahl ohne Blei ist schlechter. Es ist aber wegen der niedrigen Jodzahl wahrscheinlich, dass die Bleiempfindlichkeit erhöht ist.

Lauf 16 unter den gleichen Bedingungen wie Lauf 10 und 11 zeigt, dass sich die Aktivität seither nicht verändert hat. Unerklärt ist die Änderung des Benzins: mehr % -100°C, tieferer Anilinpunkt, daher erheblich bessere Oktanzahl, sowie niedrigere Jodzahl.

Anschließend wurde ein Braunkohlenschweltermittel¹⁾ über den Kontakt gegeben, was zu einer sprunghaften Verschlechterung des Kontaktes führte. Der Kontakt hatte danach (Lauf 23) nur noch die Aktivität von frischem Superfiltröl, aber bessere Produktverteilung als dieses. Das Benzin hat trotz weniger % -100°C besseren Klopfwert wie Superfiltrölbenzin¹⁾ und tieferen Anilinpunkt.

Wegen der geringen Aktivität wurde der Kontakt danach ausgebaut. Er war noch etwas geschrumpft (auf 95% = 2,39 Ltr.). Der Verlauf der Aktivität des Kontaktes war etwa folgender (Endwert = Superfiltröl = 100).

Lauf	4/5	10/11	12/13	16	23
Aktivität	140	125	-	125	100

Die Verschlechterung erfolgte in zwei Sprüngen. Der erste Sprung (vor Lauf 10/11) muss auf fehlerhafte Regeneration zurückgeführt werden, während der zweite Sprung (vor Lauf 23) auf das Fahren von schlechtem Öl (Schwelteröl in Lauf 17,21,22) zurückzuführen ist.

1) Der schlechte Klopfwert mit Pb ist offensichtlich falsch bestimmt.

Nimmt man die Erfahrungen mit den 0,4-Ltr-Versuchen hinzu, so gewinnt man den Eindruck, dass der Typ 688 zu empfindlich ist¹⁾ und auch ohne die Überbeanspruchungen allmählich abgefallen wäre²⁾.

Bemerkenswert ist das stetige Sinken des Anilinpunktes von Benzin, dem eine Verbesserung der Oktanzahl parallel geht:

Lauf	4	5	10	11	12/13	16	23
Anilin- punkt °C	42,5	40,5	42	39	nicht vergleich- bar tiefe Tem- peratur	36,5	30,5
OZ Mot	74,5	74	75	76		78,5	77,5

Ob diese Verbesserung mit der geringen Spaltung notwendig verbunden ist, ist nicht bekannt. Der Vergleich von Lauf 10/11 gegen Lauf 16 - gleiche Spaltung, bessere Aromatisierung - spricht dagegen.

Eine andere Kontaktcharge - Kr 688 v.2.2. - hatte von vornherein nur 80% Aktivität und bildete zugleich 2-3mal so viel Permanentgas (H_2 , C_1 , C_2) als normal³⁾. Sie war zunächst mit anderen Ölen gelaufen, wobei nach Lauf 7 die Regenerationstemperatur durchging. Um ein Mass der dadurch entstandenen Schädigung zu bekommen, war im Lauf 9 Ost Texas Gasöl gefahren worden (Tab.1, Spalte 11). Auch im geschädigten Zustand ist die erhöhte Permanentgasbildung deutlich. Die Benzinqualität ist nicht beeinflusst, da Oktanzahl wie Jodzahl ebensogut sind wie bei der vorhergenannten 688-Charge.

- 1) Die besondere Empfindlichkeit von Kr 688 zeigt sich auch in dem häufigen Auftreten von schlechten Chargen.
- 2) Typ 690 ist wesentlich beständiger. Es liegen Versuche im 0,4 Ltr-Ofen mit 40 bzw. 30 Läufen ganz ohne Abfall der Aktivität vor. Im 3-Ltr-Ofen fiel eine Kr 690 Probe in 65 Läufen von 100 auf 92% ab. Wie weit dieser Abfall durch eine sorgfältige Regenerationemethode auch zu vermeiden ist, ist nicht bekannt.
- 3) z.B. beim Kracken von Kogalin. Ber.v.22.11.1939.

3) Vergleich mit Daten der Standard (Tab.2).

Die Standard erhielt mit Superfiltrol im 2-Ltr-Ofen unter ähnlichen Bedingungen etwa dieselben Ausbeuten an Benzin, Flüssiggas und Gas wie wir. Dagegen ist der Anteil Koks+Verlust bei der Standard wesentlich geringer, was wahrscheinlich an einer weitgehenden Wiedergewinnung der am Ende des Versuches auf dem Kontakt sitzenden Ölrreste bei der Standard liegt.

Bemerkenswert ist auch die ohne Blei um 2,5 Punkte höhere Oktanzahl des Benzins bei der Standard, während mit Blei die Oktanzahlen umgekehrt liegen.

Die synthetischen (Al-Silikat) Kontakte der Standard (soweit Zahlen aus 2-Ltr-Ofen vorliegen) sind aktiver als Superfiltrol, geben aber sehr viel Flüssiggas und daher geringere Benzinausbeute (ca. 60% bez. auf das verbrauchte Öl gegen 76% bei Mg-Silikatkontakt und Superfiltrol).

Der Klopfwert des Benzins ist auch 1-2 Punkte höher als mit Superfiltrol; dies ist auf höheren Aromatengehalt zurückzuführen, wie der Anilinpunkt zeigt.

Zusammenfassung.

Guter Mg-Silikat-Kontakt - Kr 690 - gibt bei 15°C tieferer Temperatur 150 % der Leistung von Superfiltrol bei etwas besserer Produktverteilung. Das Benzin über Mg-Silikat hat weniger -100°C (42 statt 51), höheren Anilinpunkt und kleinere Jodzahl. Trotzdem ist sein Klopfwert mit Blei höher (88 gegen 87,2), während der Wert ohne Blei etwas niedriger liegt (75 gegen 76,5), woraus auf stärkere Isomerisierung zu schliessen ist.

Ein Mg-Silikat-Kontakt einfacherer Herstellung - Kr 688 - bewährte sich schlechter, trotzdem in Kleinversuchen die Spitzenwerte dieses Typs ebensogut gewesen waren. Er war zu empfindlich gegen kleine Unregelmässigkeiten der Regeneration. Aber trotz der Verschlechterung der Spaltleistung war seine Produktverteilung unverändert, ja eher gebessert. Im Laufe der Alterung sank auch der Anilinpunkt des Benzins und brachte eine wesentliche Verbesserung der Oktanzahl ohne Blei (von 74 auf 77,5), während die Oktanzahl mit Blei unverändert blieb und immer schlechter war als mit Kr 690 oder Superfiltröl.

Die von der Standard für Superfiltröl angegebenen Ergebnisse entsprechen grösstenteils den von uns erhaltenen. Eine bemerkenswerte Abweichung besteht darin, dass die Oktanzahl ohne Blei bei der Standard um 2,5 Einheiten höher ist, mit Blei aber bei uns höher ist.

Die synthetischen Kontakte der Standard zeigen die für synthetische Al-Silikatkontakte charakteristische hohe Flüssiggasbildung. Die Oktanzahlen der Benzine sind noch 1-2 Punkte höher als mit Superfiltröl.

gez. Schneider.

Ergebnisse der Standard mit Ost Texas Gasöl.
in 2-Ltr-Sifen¹⁾

Ost Texas Gasöl: spez.Gew. 0,856; Anilinpunkt 70°C;
Siedebereich 270-360°C;

Durchsatz 0,5; Dauer 2 Std; Temperatur 455°C.

Kontakt	Superfiltröl		Synth.Al-Silikat CC-32F		Synth.Al-Silikat CC-8B	
Benzin abgeschnitten bei °C	200		200		200	
Ausbeuten bez.auf	eingeh.	verbr.	eingeh.	verbr.	eingeh.	verbr.
	Öl	Öl	Öl	Öl	Öl	Öl
Benzin	28,7	76	31,4	64	27,0	59
C ₅	0,8	2	1,8	3,5	2,2	5
C ₄	3,6	9,5	5,3	11	7,3	16
C ₃	2,4	6,5	3,8	8	3,2	7
H ₂ C ₁ O ₂	1,5	4	1,9	4	1,6	3,5
Koks+Verl.	0,9	2	4,7	9,5	4,3	9,5
Mittelöl	62,1	-	51,1	-	54,4	-
<u>Benzin</u> OZ Mot.	79		81		80,5	
OZ Mot+0,026 Pb	83,5/86 mit 0,09 Pb		86		85,5	
Ungesättigte nach Bromzahl	36		25		31	
-100°C Endpunkt °C	43,5 200		47,5 206		50 202	
spez.Gewicht	0,740		0,742		0,744	
Anilinpunkt °C	33		29		23	
<u>Mittelöl</u> spez.Gew.	0,863		0,876		0,870	
Anilinpunkt °C	68		67		70	

1) nach Bericht DR 38-N-8(446) v.18.4.2038.

Katalytisches Kracken von Ost-Texas

Ost Texas Gasöl: spez. Gew./20°C 0,852; Anilinpunkt 79,5°C; Siedebeginn 264°C; 3%

Kontakt	Super-tilitrol	Mg-Silikat 690	Mg-Silikat 688 24			
Kontaktzustand	frisch	gute Charge	frisch		Kontakt nach Aktivität von	
Kontaktlauf Nr.	2	2	4/15		10/11	
Versuch Nr. Datum 1939	1187 2.8.	3229 24.8.	2240/41 3/4.8.		2246/16/17	
Durchsatz/Dauer Vol. Std	1,0/1	1,2/1	1,2/1		1,2/1	
Temperatur °C	460	445	450		450	
Benzin abgeschnitten bei °C	190	190	190		170	
Ausbeuten bezogen auf	eing. verbr. Öl	eing. verbr. Öl	eing. verbr. Öl	eing. verbr. Öl	eing. verbr. Öl	eing. verbr. Öl
% Benzin	25,7	71	31,8	76,5	31,6	73
% Flüssiggas (C ₃₋₄)	4,5	12,5	3,6	8,5	3,3	7,5
% Gas	1,1	3	2,3	5,5	2,0	4,5
% Koks+Verl.	5,0	13,5	4,0	9,5	6,5	15,0
Mittelöl	63,7	-	58,4	-	56,8	-
Benzin: Oz-Mot.	76,5	75	74,5	74	74	74
Jodzahl	87,2	88	86	86	86	85
% -100°C	79	68	72	91	91	100
Indpunkt °C	51,5	42,0	45,0	43,0	43,0	48,0
Spez. Gew.	190	190	190	198	198	176
Anilinpunkt °C	0,716	0,720	0,716	0,719	0,719	0,712
Mittelöl: spez. G.	39,5	43	42,5	40,5	40,5	41
Anilinpunkt °C	0,853	0,882	0,862	0,862	0,862	0,854
% -360°C	67,2	52	59,5	53,0	53,0	67
	96	(-350°C 99)	98	99	99	99
Bemerkungen:	Normalwert für frisches Super-Tilitrol	Normalwert für guten Mg-Silikat-Kontakt	Anfangswert fast ebenso gut wie Mg-Silikat 690	Die Aktivität des Kontaktes ist geringfügig, wahrscheinlich durch die hohe Reaktions-Temperatur. Tieferer Abschnitztemperatur liefert höhere Oktanzahl.		
Spalte	1	2	3	4	5	6

1) Kontakt geschädigt durch Fahren von Braunkohlenschwefeltermittelöl. 2) Dieser Wert ist für den Kontakt 10/11. 3) Beim Regenerieren zwischen Lauf 7 und 10/11.

